

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062583

(43)Date of publication of application : 04.03.2003

(51)Int.Cl.

C02F 1/70

C02F 1/32

C02F 1/52

C02F 1/78

C02F 9/00

(21)Application number : 2001-260208

(71)Applicant : NKK CORP

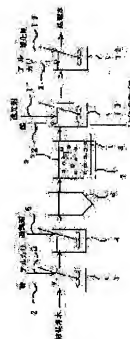
(22)Date of filing : 29.08.2001

(72)Inventor : FUCHIGAMI KOJI

(54) TREATING METHOD FOR SEWAGE CONTAINING DECOMPOSITION RESISTANT ORGANIC MATERIAL AND BROMINE, AND EQUIPMENT THEREFOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To decompose and remove bromic acid generated by treating decomposition resistant organic materials such as dioxins, environmental hormones in water to be treated and promoting oxidation at low cost and by a simplified method.

SOLUTION: There are provide a pH adjusting tank 1 of sewage, a flocculating agent treating tank 4 of sewage adjusted for pH, an ozone treating tank 8 of the liquid discharged from a sedimentation tank 6, a reduction agent treating tank 10 of the liquid discharged from the ozone treating tank 8 and an oxidizing agent treating tank 12 of the liquid discharged from the reduction agent treating tank 10.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62583

(P2003-62583A)

(43) 公開日 平成15年3月4日(2003.3.4)

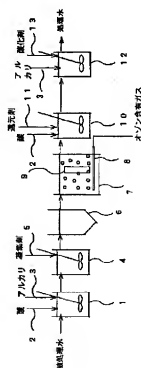
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコード [*] (参考)
C 0 2 F	1/70	C 0 2 F	1/70 Z 4 D 0 1 5
	1/32		1/32 4 D 0 3 7
	1/52		1/52 Z A B K 4 D 0 5 0
	1/78		1/78
	9/00	5 0 2	9/00 5 0 2 N
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-280208(P2001-280208)	(71) 出願人	00004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成13年8月29日(2001.8.29)	(72) 発明者	河上 浩司 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74) 代理人	100083839 弁理士 石川 泰男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 被処理水中のダイオキシンや環境ホルモン等の難分解性有機物質および促進酸化等の処理によって生成した臭素酸を低コスト且つ簡易な方法で分解除去する。

【解決手段】 汚水のpH調整槽1と、pH調整された汚水の凝集剤処理槽4と、凝集剤処理された汚水の沈殿槽6と、沈殿槽6から排出される液体のオゾン処理槽8と、オゾン処理槽8から排出される液体の還元剤処理槽10と、還元剤処理槽10から排出される液体の酸化剤処理槽12とを備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 汚水のpH調整工程と、pH調整された汚水の凝集剤処理工程と、凝集剤処理された汚水の固液分離工程と、前記固液分離工程から排出される液体のオゾン処理工程と、前記オゾン処理工程によって処理された液体の還元剤処理工程と、前記還元剤処理工程から排出される液体の酸化剤処理工程とを備えたことを特徴とする、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理方法。

【請求項2】 前記オゾン処理工程が、紫外線照射および過酸化水素注入のうちの少なくとも1種の手段を併用する工程であることを特徴とする、請求項1に記載の、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理方法。

【請求項3】 汚水のpH調整槽と、pH調整された汚水の凝集剤処理槽と、凝集剤処理された汚水の沈殿槽と、前記沈殿槽から排出される液体のオゾン処理槽と、前記オゾン処理槽から排出される液体の還元剤処理槽と、前記還元剤処理槽から排出される液体の酸化剤処理槽とを備えたことを特徴とする、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理装置。

【請求項4】 前記オゾン処理槽が、紫外線照射手段および過酸化水素注入手段のうちの少なくとも1種を具備することを特徴とする請求項3に記載の、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理方法および装置、特に、一般廃棄物処理処分場および産業廃棄物処理処分場の浸出水や、廃棄物清掃工場における湿式洗煙排水・床清掃排水等、有害物質を含む廃棄物等を水洗した際に生じる排水、下水あるいはし尿等の有害物質を含んだ汚水の処理方法および装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 浸出水や他の排水等に含まれるダイオキシン類や環境ホルモン等の有害物質に対して、分解技術としてオゾンと紫外線や過酸化水素等を併用する促進酸化処理の適用が検討されている。

【0003】 しかしながら、オゾンを利用して処理する場合、処理対象水に臭化物質が含有されていると、これがオゾンと反応して発がん性が指摘されている臭素酸を生成することが知られている。

【0004】 臭素酸の生成を防ぐためには、処理対象水中の臭化物質を予めイオン交換等の手段によって除去するか、処理対象水にアンモニアを添加して臭素酸と反応させるといった方法がある。

【0005】 また、発生した臭素酸を除去する方法として、特開2000-79387に光触媒によって還元分解する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、処理対象水中の臭化物質を予めイオン交換等の手段によって除去する方法は、塩分濃度の高い排水に対しては高コストとなる。一方、処理対象水にアンモニアを添加して臭素酸と反応させる方法は、残余のアンモニアの除去に生物処理やストリッピング等の処理を実施する必要があるため、やはり処理コストが高いといった問題がある。

【0007】 また、光触媒によって臭素酸を還元分解する方法は、臭素酸を分解することが可能であるが、連続運転を行う装置において光触媒を粉末にして用いる場合には、反応装置内での触媒の保持が困難であり、一方、反応容器壁面等に光触媒を固定して用いた場合には、十分な接触面積を確保することが困難であるという問題がある。さらに、光触媒反応において紫外線照射を行うためにUVランプの消費電力量が嵩むといった問題がある。

【0008】 従って、この発明の目的は、上述の問題点を解決し、被処理水中のダイオキシンや環境ホルモン等の難分解性有機物質および促進酸化等の処理によって生成した臭素酸を低コスト且つ簡易な方法で分解除去する方法および装置を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明は、汚水のpH調整工程と、pH調整された汚水の凝集剤処理工程と、凝集剤処理された汚水の固液分離工程と、前記固液分離工程から排出される液体のオゾン処理工程と、前記オゾン処理工程によって処理された液体の還元剤処理工程と、前記還元剤処理工程から排出される液体の酸化剤処理工程とを備えたことに特徴を有するものである。

【0010】 請求項2記載の発明は、前記オゾン処理工程が、紫外線照射および過酸化水素注入のうちの少なくとも1種の手段を併用する工程であることを特徴を有するものである。

【0011】 請求項3記載の発明は、汚水のpH調整槽と、pH調整された汚水の凝集剤処理槽と、凝集剤処理された汚水の沈殿槽と、前記沈殿槽から排出される液体のオゾン処理槽と、前記オゾン処理槽から排出される液体の還元剤処理槽と、前記還元剤処理槽から排出される液体の酸化剤処理槽とを備えたことに特徴を有するものである。

【0012】 請求項4記載の発明は、前記オゾン処理槽が、紫外線照射手段および過酸化水素注入手段のうちの少なくとも1種を具備することに特徴を有するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】 次に、この発明の、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理方法の一実施態様を図面を参照しながら説明する。

【0014】図1は、この発明の、難分解性有機物質および臭素を含有する汚水の処理方法の概略を示すフロー図である。

【0015】図1において、1は、pH調整槽、2は、酸注入管、3は、アルカリ注入管、4は、凝集剤処理槽、5は、凝集剤注入管、6は、沈澱槽、7は、オゾン処理槽、8は、オゾン含有ガス散気管、9は、紫外線ランプ、10は、還元剤処理槽、11は、還元剤注入管、12は、酸化剤処理槽、そして、13は、酸化剤注入管である。

【0016】被処理水は、pH調整槽1において、酸注入管2から供給される酸あるいはアルカリ注入管3から供給されるアルカリと混和され、所定のpHに調整される。所定のpHに調整された被処理水は、その後、凝集剤処理槽4に導入されて凝集剤注入管5より供給される凝集剤と共に攪拌され、この結果、被処理水中の懸濁物質、コロイド状物質やフミン質等が凝集フロックを形成する。生成したフロックは、引き続き沈澱槽6において固液分離される。この凝集沈澱操作によって被処理水中の有機物質がある程度除去される。凝集沈澱処理水は、オゾン処理槽7においてオゾン含有ガス散気管8から供給されるオゾン、紫外線ランプ9から照射される紫外線あるいはこれらの併用の結果生成するOHラジカル作用によって処理される。この操作によって、被処理水中のダイオキシン類や環境ホルモン等の難分解性有機物質が効率的に分解・除去される。

【0017】しかし、同時にオゾン処理に際してOHラジカルやオゾンが被処理水中の臭化物質と反応し、臭素酸が生成する。オゾン処理水は、後段の還元剤処理槽10において酸注入管2から供給される酸によって酸性に調整されると共に、還元剤注入管11より供給される還元剤と混和され、臭素酸が再び臭化物質イオンまで還元的に分解される。還元反応処理水は、酸化剤処理槽12に導入され、アルカリ注入管3から供給されるアルカリによって放流可能な中性域のpHに調整されると共に、酸化剤注入管13から供給される酸化剤によって残留する還元剤が酸化され、処理水として放流される。

【0018】ここで、この発明の装置に用いる酸およびアルカリは、pHの調整を目的として使用されるものであり、その種類は特に限定されない。例えば、酸としては硫酸や塩酸等が、そして、アルカリとしては水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム等が用いられる。pH調整槽1における目標pHは、引き続き凝集沈澱処理の効率を大きく左右するものであり、処理の目的あるいは被処理水のpHによって様々な値に設定される。例えば、被処理水の重金属類を除去する目的であれば、中性からアルカリ性領域において良好な処理効果が得られる。特に、pHを4から5の弱酸性領域に調整した場合、鉄塩やアルミニウム塩等の凝集剤を用いた場合にフミン質等のCOD成分が効率的に除去される。

【0019】さらに、上記pH領域において空気や臭素ガス等で曝気すると、被処理水中の炭酸イオンを除去することも可能である。これらフミン質に代表されるCOD成分や炭酸イオンは、後段のオゾン処理槽7において供給されるオゾン、過酸化水素や紫外線、あるいは、これらの反応の結果生じるOHラジカル等を消費する。従って、これらの物質を予め除去することは後段のオゾン処理槽7における反応効率を高め、オゾンや過酸化水素の注入率または紫外線の投入エネルギー量が低減できるか、反応時間を短くすることができる。このことにより、処理コストを低下させるばかりでなく、臭素酸の生成量を抑制するという効果も得られる。

【0020】この発明の装置に用いられる凝集剤処理槽4および沈澱槽6は、特に限定を加えるものではなく、用いる凝集剤も鉄塩やアルミニウム塩あるいは高分子凝集剤等の一般的なもので十分な処理効果が得られる。また、用いる凝集剤は、複数を併用しても良く、その場合は凝集剤注入管5を凝集剤の種類だけ設置することになる。なお、対象水の性状や処理目標値によっては、凝集処理後の固液分離手段として、沈殿の他に遠心分離や膜分離等の手段を設けることもできる。

【0021】オゾン処理槽7では、オゾン酸化と紫外線照射による促進酸化処理が行われ、ダイオキシン類や環境ホルモン等の有害物質が高い効率で除去される。これは、オゾンと紫外線との反応の結果生成するヒドロキシルラジカル等のラジカル、あるいはオゾンや紫外線が単独でもたらす効果によって、被処理水中のダイオキシン類や環境ホルモン等の有害物質を、炭酸ガス、水および無機塩類まで酸化分解処理するか、脱臭炭化等の反応が生じて無害化処理するか、あるいは生物易分解性有機物へと転換するためである。

【0022】紫外線ランプの能力としては、被処理水1m³当たりの消費電力量が0.5から10kWh/m³の範囲内、好ましくは1から5kWh/m³の範囲内とした場合に低コストで高い分解効率を得られるが、被処理中の有機物濃度、ダイオキシン類や環境ホルモン等の処理対象物質の濃度および処理目標値等を考慮して適切な値に設定することが好ましい。また、原水流量基準によるオゾン処理槽7の滞留時間は、5から60分の範囲内、好ましくは10から40分の範囲内とした場合に低コストで高い分解効率を得られる。また、オゾンの注入率は、5から300mg/Lの範囲内、好ましくは30から150mg/Lの範囲内とした場合に低コストで高い分解効率を得られるが、紫外線消費電力量の場合と同様に、処理条件を考慮して適切な値に設定することが好ましい。

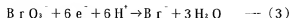
【0023】この例では、オゾンと紫外線との併用方式を示したが、有機物の分解方式としてはオゾン単独処理や、オゾンと過酸化水素や硫酸との併用処理も適用可能であり、処理対象やコスト等の条件に応じて選択でき

る。

【0024】何れの処理方式においても、オゾン処理槽7において被処理水中の臭化水素イオンとオゾンやOHラジカルが反応して臭素酸が発生する。臭化水素イオンとオゾンの反応による臭素酸イオンの生成反応は、下記

(1) 式および(2)式で表される。

【0025】



【0028】しかし、臭素酸イオンの酸化力は、中性においては比較的弱く、これを還元剤と接触させても

(3)式による反応を完全に進行させるためには多大な反応時間を要する。

【0029】そこで、還元剤処理槽10においてはpHを5以下に調整した上で還元剤と接触させることにより、効率的に臭素酸イオンの臭化水素イオンへの還元反応を進行させることができる。ここで、使用する還元剤としては、チオ硫酸塩や亜硫酸塩、亜硝酸塩等を用いることができる。また、反応時間は、10から120minの範囲内、好ましくは30から60minの範囲内とした場合に効率的な処理を行うことができる。還元剤の最適な注入率は、臭素酸のみならず残留オゾン等の他の酸化剤にも影響されるため、還元剤処理槽10のORP(酸化還元電位)を常時監視して負の値に保持するように還元剤注入率を制御すると、経済的で効率的な処理を実現することが可能となる。

【0030】酸化剤処理槽12では、pHを放流可能な値(通常は、5.8から8.6の範囲内)に中和すると共に、酸化剤を注入して残留還元剤を酸化分解することにより、処理水中にCOD成分が残留することを防ぐ。使用する酸化剤は、還元剤を分解することの可能なものであればどのようなものでも構わないが、次亜塩素酸塩や過マンガン酸カリウム等を用いることができるし、場合によっては空気や酸素等を曝気することによって酸化処理することも可能である。酸化剤の注入率に関しては、少なくとも還元剤処理槽10における還元剤の注入量と同一当量を注入すれば処理可能であるが、注入量が過剰※



【0026】この臭素酸イオンは、弱い酸化剤であるため、還元剤と反応して下記(3)式のように臭化水素イオンへ還元分解することができる。

【0027】

※で不経済となる可能性もある。より最適な酸化剤の注入率制御を行うためには、常時、酸化剤処理槽12のORPを監視して正の値に保持するように酸化剤注入率を制御すると経済的で効率的な処理を実現することが可能となる。

【0031】

【実施例】次に、この発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0032】(実施例1) 上述の実施態様の処理方法により被処理水処理した。このときの処理条件は、下記の通りである。

20 【0033】処理対象水—浸出水をカルシウム沈殿処理、生物処理したもの(水質は、表2参照)。

pH調整槽—設定pH: 7.0。

凝集剤処理槽—FeCl₃注入率: 150mg/L、高分子凝集剤注入率: 1mg/L。

オゾン処理槽—オゾン注入率: 120mg/L、紫外線照射エネルギー: 3.2kWh/m³、接触時間: 30min。

還元剤処理槽—設定pH: 4.5、設定ORP: -50mV、接触時間: 60min、還元剤: 亜硫酸ナトリウム。

酸化剤処理槽—設定pH: 7.0、設定ORP: +100mV、接触時間: 60min、酸化剤: 次亜塩素酸ナトリウム。

【0034】この結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

採水点	COD(mg/L)	DXN(ppm)TEQ/L	BrO ₃ ⁻ (mg/L)
底沈槽出口	9	5.2	-
オゾン処理槽出口	6	0.6	2.8
還元剤処理槽出口	-	0.6	0.010
処理水	5	0.6	0.010

【0036】

★ ★【表2】

[mg/L]

pH	COD	TOC	アルカリ度	Br ⁻
7.5	16	17	150	7.5

【0037】表1から明らかなように、オゾン処理槽において被処理水中のダイオキシン類が効率良く分解されているが、同時に臭素酸が生成している。しかしなが

ら、続く還元剤処理槽において極めて低濃度まで還元分解されている。最終的には、酸化剤処理槽において残留還元剤が処理されて処理水となった。

【0038】（実施例2）実施例1と同一の処理水を、図1におけると同一の処理方法で処理した。このときの処理条件は、下記の通りである。

【0039】処理対象水→浸出水をカルシウム沈殿処理、生物処理したもの（水質は、表2参照）。

pH調整槽→設定pH：4.5。

凝集剤処理槽→FeCl₃注入率：150mg/L、高分子凝集剤注入率：1mg/L。

オゾン処理槽→オゾン注入率：60mg/L、紫外線

照射エネルギー：2.2kWh/m³、接触時間30m×10

*in。

還元剤処理槽→設定pH：4.5、設定ORP：-50mV、接触時間：60min、還元剤：亜硫酸ナトリウム。

酸化剤処理槽→設定pH：7.0、設定ORP：+100mV、接触時間：60min、酸化剤：次亜塩素酸ナトリウム。

【0040】この結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

採水点	COD[mg/L]	DXN[pgTEQ/L]	BrO ₃ ⁻ [mg/L]
凝沈槽出口	7	5.2	-
オゾン処理槽出口	4	0.5	1.8
還元剤処理槽出口	-	0.5	0.007
処理水	3	0.5	0.007

【0042】表3から明かなように、沈殿槽を酸化領域で運転することによってCODの除去効率が上がり、沈殿槽出口のCODは、実施例1に比べて低い値となった。そのためオゾン処理槽におけるオゾンおよび紫外線の処理条件は、実施例1と比べて緩やかであり、臭素酸の生成量も低い値となった。一方でダイオキシン類の処理効率は、同等であった。オゾン処理槽出口での臭素酸濃度が低いいため、後段のプロセスにおける濃度も実施例1に比べてやや低い値で推移しており、実施例1と比べてダイオキシン類処理の面から見ても、臭素酸対策の面から見ても処理効率が向上していた。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、ダイオキシン類や環境ホルモン等の有害物質は勿論、これら有害物質の酸化分解処理に際して生成する臭素酸を還元剤によって効率的に除去できるといった有用な効果がもたらされる。

※

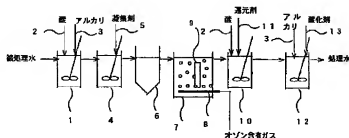
※【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施態様を示すフロー図である。

【符号の説明】

- 1：pH処理槽
- 2：酸注入管
- 3：アルカリ注入管
- 4：凝集剤処理槽
- 5：凝集剤注入管
- 6：沈殿槽
- 7：オゾン処理槽
- 8：オゾン含有ガス散気管
- 9：紫外線ランプ
- 10：還元剤処理槽
- 11：還元剤注入管
- 12：酸化剤処理槽
- 13：酸化剤注入管

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 2 F 9/00

識別記号

5 0 3

5 0 4

F I

C 0 2 F 9/00

テ-マ-コ-ド (参考)

5 0 2 P

5 0 2 R

5 0 2 Z

5 0 3 C

5 0 3 G

5 0 4 B

5 0 4 E

F タ-ム (参考) 4D015 BA19 BA23 BB05 CA01 CA20

DA02 DA12 DC06 EA12 EA32

EA37 EA39 FA02 FA24

4D037 AA11 AB11 AB14 AB16 BA18

CA08 CA09 CA12

4D050 AA12 AB15 AB19 AB37 AB42

AB44 BAC6 BA07 BA2D BB01

BB02 BB07 BB09 BB11 BC09

BD06 BD08 CA13 CA16